



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Anamarija Pultika

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

TERMODINAMIKA OTAPANJA SOLI

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Preočanin

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

Mentor rada: prof. dr. sc. Tajana Preočanin

Potpis:

SADRŽAJ

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PROCES OTAPANJA SOLI.....	2
2.1. Odabir otapala.....	2
2.2. Spontanost procesa	5
2.3. Energija otapanja soli ($\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$).....	6
2.3.1. Energija kristalne rešetke ($\Delta_{\text{lattice}}G^{\circ}$).....	8
2.3.2. Energija hidratacije ($\Delta_{\text{hyd}}G^{\circ}$)	10
2.4. Usporedba topljivosti soli – utjecaj entalpije i entropije na topljivost.....	14
2.4.1. Usporedba topljivosti soli NaCl i CaCO ₃ – utjecaj entropije	14
2.4.2. Usporedba topljivosti soli MgCO ₃ i MgSO ₄ – utjecaj entalpije	15
§ 3. UTJECAJI NA TOPLJIVOST SOLI	17
3.1. Utjecaj temperature na topljivost soli	17
3.2. Efekt zajedničkog iona.....	19
3.3. Efekt stranoga iona	20
3.4. Topljivost soli u organskim otapalima	20
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XXIII

§ Sažetak

Otapanje soli možemo podijeliti u dva procesa. Prvi proces je narušavanje kristalne strukture i oslobađanje iona u otopinu, a drugi je okruživanje nastalih iona molekulama otapala, odnosno solvatacija. Entalpijske i entropijske promjene koje se zbivaju otapanjem soli ovise o mnoštvu čimbenika kao što su kristalna struktura soli, veličina i naboj iona, vrsta otapala te je gotovo nemoguće predvidjeti topljivost soli bez eksperimentalnih mjerenja. Mjerenjem termodinamičkih veličina za razne soli može se objasniti zašto su neke soli topljivije od drugih i što sve utječe na topljivost soli.

Većina soli se najbolje otapa u vodi zbog polarnosti vode te mogućnosti ostvarivanja elektrostatskih interakcija i s kationima i s anionima. Otapanje može biti egzoterman ili endoterman proces. Ako je proces egzoterman, povišenjem temperature smanjit će se topljivost soli, a ako je endoterman, povišenjem temperature topljivost soli će se povećati. Dodatkom iona u otopinu soli koji je jednak jednom od iona soli, smanjit će topljivost soli. Ovaj efekt se zove efekt zajedničkog iona. Dodatkom iona u otopinu soli koji nije jednak ionu soli, topljivost soli će se povećati.

§ 1. UVOD

Termodinamika se bavi izmjenama energije koje su povezane s promjenom kemijskih i fizikalnih svojstava sustava. Ima vrlo važnu ulogu u kemiji jer daje saznanja o ravnoteži sustava. Termodinamika ne daje informacije o brzini procesa.¹ Prvi zakon termodinamike je zakon o očuvanju energije. Unutarnja energija izoliranog sustava je konstantna. On govori o količini rada koji se može napraviti kemijskim ili fizikalnim procesom i količini energije koja se pritom veže ili otpušta. Na temelju prvog zakona termodinamike, moguće je odrediti entalpije stvaranja koje se mogu koristiti za izračunavanje entalpijskih promjena za druge reakcije. Drugi zakon termodinamike daje kriterij spontanosti. Entropija izoliranog sustava raste tijekom ireverzibilnog procesa i ostaje konstantna tijekom reverzibilnog procesa. Entropija izoliranog sustava nikad se ne smanjuje. Iz drugog zakona termodinamike, moguće je donijeti zaključke o spontanosti kemijske reakcije.²

Soli su ionski spojevi čijim otapanjem nastaju anioni i kationi. Topljivost soli ovisi o mnogo čimbenika, na primjer o vrsti soli, vrsti otapala, temperaturi, prisutnosti drugih vrsta u otopini. Termodinamika otapanja soli proučava entalpijske i entropijske promjene sustava koje se događaju tijekom tog procesa. Odgovara na pitanja poput: zašto su neke soli topljivije od drugih, u kojoj mjeri će se neka sol otopiti, hoće li reakcija biti egzotermna te otpuštati toplinu u okolinu ili endotermna pri čemu joj je potrebna energija iz okoline, kako se može povećati ili smanjiti topljivost pojedine soli, kako na topljivost soli utječu temperatura i prisutnost nekih drugih tvari u otopini te zašto se soli bolje otapaju u polarnim otapalima od onih manje polarnih.

§ 2. PROCES OTAPANJA SOLI

2.1. Odabir otapala

Otapala su tvari sposobne otopiti druge tvari pri čemu nastaje otopina. Najčešće su u tekućem, iako mogu biti i u čvrstom i plinovitom agregacijskom stanju. Sposobnost otapala da otopi neku tvar određena je time koliko se njihove molekulske strukture podudaraju. Može se reći da se slično otapa u sličnome.

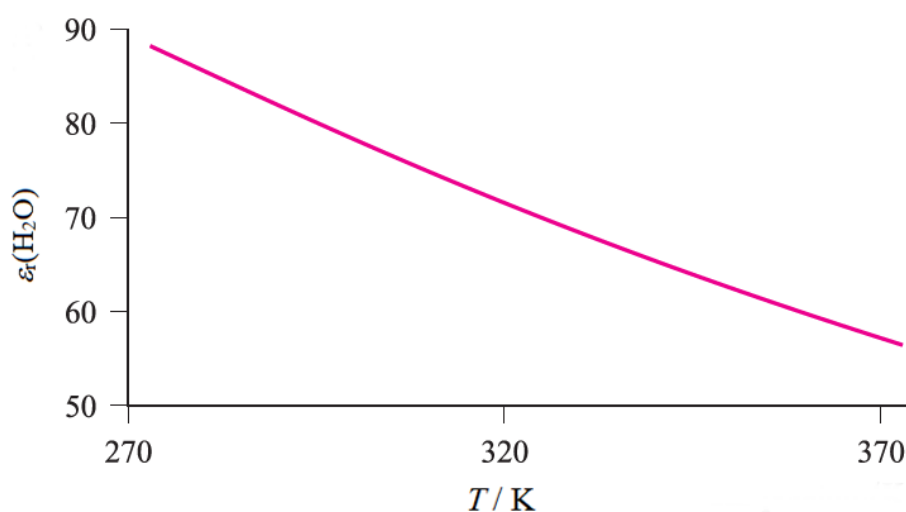
Otapala možemo podijeliti u tri kategorije: polarna protična, polarna aprotična i nepolarna otapala.³ Polarna protična otapala posjeduju kiseli vodikov atom kojeg mogu lako donirati. Neki od primjera ovakvih otapala su: voda ($\text{H}-\text{OH}$), octena kiselina ($\text{CH}_3\text{CO}-\text{OH}$), metanol (CH_3-OH), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$), n-propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$), n-butanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$). Polarna aprotična otapala ne posjeduju kiseli vodik. Primjeri ovakvih otapala su: aceton ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$), etil-acetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), dimetil sulfoksid ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), acetonitril (CH_3CN), dimetilformamid ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$). Polarna otapala otapaju polarne tvari. Nepolarna otapala imaju jednoliko raspodijeljen naboj u molekuli te imaju nisku dielektričnu konstantu. Hidrofobna su, što znači da se ne miješaju s vodom. Otapaju nepolarne molekule kao što su ulja i masti. Primjeri nepolarnih otapala su: ugljikov tetraklorid (CCl_4), kloroform (CHCl_3), benzen (C_6H_6), heksan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), dietil eter ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$).

Relativna permitivnost ili dielektrična konstanta tvari u Coulombovu zakonu opisuje koliko je puta manja sila između točkastih električnih naboja ako se između njih nalazi dielektrik umjesto vakuuma.⁴

$$F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (1)$$

e je naboj elektrona ($1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$), r je udaljenost točkastih naboja (iona), ϵ_0 je permitivnost vakuuma ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$), a ϵ_r je relativna permitivnost tvari. ϵ_r je bezdimenzijska veličina.

Polarne tvari, to jest tvari koje imaju trajni električni dipolni moment, obično imaju velike relativne permitivnosti. Relativna permitivnost tvari ovisi o temperaturi. Slika 1 prikazuje ovisnost relativne permitivnosti vode o temperaturi.

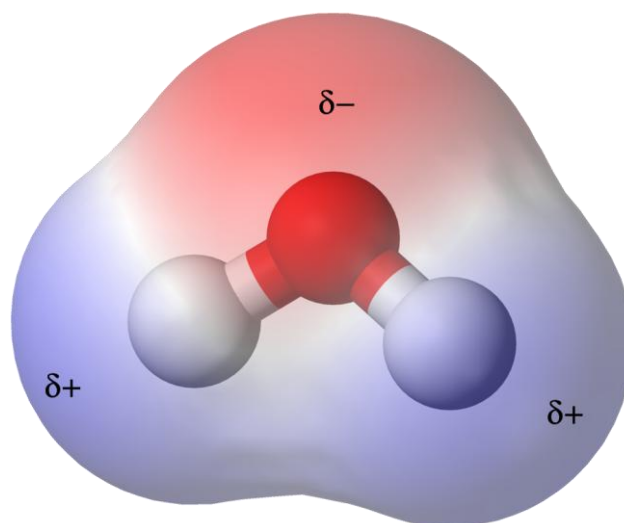
Slika 1. Ovisnost relativne permitivnosti vode o temperaturi.⁴

Na temperaturi od 298 K, ϵ_r vode iznosi 78,8 što se smatra visokom dielektričnom konstantom. U vodenim otopinama, sila između dva iona je dosta manja od sile između dva iona u vakuumu, stoga možemo smatrati da u vrlo razrijeđenim vodenim otopinama nema interakcije između iona. U tablici 1 navedene su dielektrične konstante i dipolni momenti nekih uobičajenih otapala. Interakcije iona i otapala pogodnije su u otapalu većeg dipolnog momenta, ali za maksimalni efekt moraju se uzeti u obzir i druga svojstva otapala. Molekule otapala moraju biti male i oba kraja molekule moraju moći ostvarivati interakcije s ionima, stoga je voda puno bolje otapalo za soli od, primjerice, formamida, iako formamid ima višu dielektričnu konstantu.⁴

Tablica 1. Relativne permitivnosti pri 298 K i dipolni momenti određenih otapala.⁴

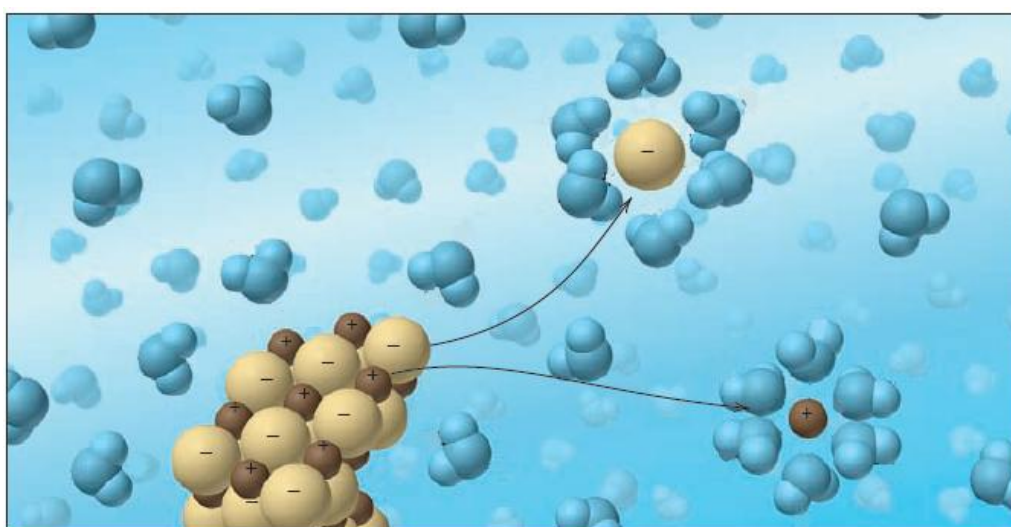
Otapalo	Formula	Relativna permitivnost, ϵ_r	Dipolni moment, μ / D
Formamid	HC(O)NH_2	109 (293 K)	3,73
Voda	H_2O	78,7	1,85
Acetonitril	CH_3CN	37,5 (293 K)	3,92
Dimetilformamid (DMF)	$\text{HC(O)N(CH}_3)_2$	36,7	3,46
Metanol	CH_3OH	32,7	1,70
Tetrahidrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	7,6	1,75
Benzen	C_6H_6	2,3	0

Voda je polarna molekula s parcijalno negativnim nabojem (δ^-) na kisikovom atomu i parcijalno pozitivnim nabojem (δ^+) na vodikovim atomima te savijene strukture (slika 2).



Slika 2. Molekula vode.⁵

Zbog svoje polarnosti, voda može ostvarivati elektrostatske interakcije s drugim polarnim molekulama i ionima zbog čega je najčešći izbor otapala za soli. Prilikom otapanja soli u vodi, molekule H₂O razdvajaju, okružuju i raspršuju ione u otopinu (slika 3). Negativni krajevi molekule H₂O su okrenuti prema pozitivnim ionima, a pozitivni krajevi prema negativnim ionima. Oko svakog iona se stvara takozvana hidratacijska sfera.



Slika 3. Otapanje soli u vodi.⁶

2.2. Spontanost procesa

U kemiji nas najviše zanimaju procesi koji se događaju pri konstantnoj temperaturi i konstantom tlaku. Kao kriterij spontanosti kemijske reakcije, koristi se Gibbsova energija čije su prirodne varijable tlak i temperatura. Gibbsova energija se definira kao:

$$G = H - TS \quad (2)$$

Kemijski proces je spontan ako je promjena reakcijske Gibbsove energije ($\Delta_r G$) manja od nule, a ravnoteža je postignuta kada je $\Delta_r G$ jednaka nuli. Svaki sustav nastoji postići minimalnu Gibbsovu energiju. Standardna Gibbsova energija je usko povezana s konstantom ravnoteže procesa pri standardnim uvjetima

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (3)$$

Standardno stanje za neku tekućinu ili tvar u čvrstom stanju je čista tvar pri tlaku 1 bar i na određenoj temperaturi. Određena temperatura se ne definira kao standardno stanje. Aktivitet otopljene tvari u njenom standardom stanju je 1.²

Promjeni Gibbsove energije doprinose promjena entalpije i promjena entropije sustava. Promjena entalpije pri konstantnom tlaku jednaka je izmijenjenoj toplini između sustava i okoline

$$\Delta H = q_p \quad (4)$$

i može se mjeriti kalorimetrijski. Proces pri kojem se oslobađa energija kao toplina iz neizoliranog sustava u okolinu naziva se egzotermni proces. Pri egzotermnom procesu, entalpija sustava pri konstantnom tlaku se smanjuje ($\Delta H < 0$). Endotermnim procesom neizolirani sustav veže energiju iz okoline pa se promjena entalpije pri konstantnom tlaku povećava ($\Delta H > 0$).

Termodinamička definicija entropije je:

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (5)$$

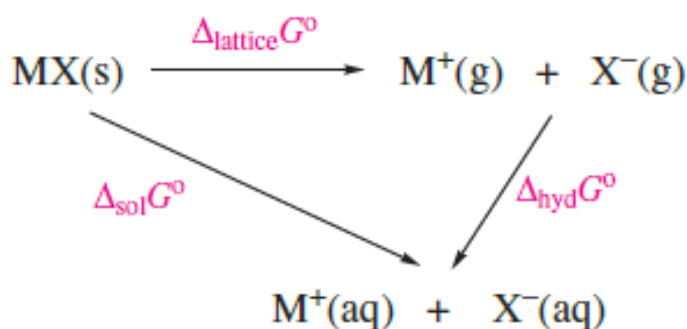
gdje dQ_{rev} označava promjenu topline u reverzibilnom procesu. Prema drugom zakonu termodinamike, ukupna entropija sustava i okoline raste tijekom spontanog procesa $\Delta S_{\text{tot}} > 0$.⁷

Entalpija, entropija i Gibbsova energija (koja je iz njih definirana) su funkcije stanja, što znači da ovise samo o početnom i konačnom stanju, a ne i o procesu kojim je došlo do tog stanja. Na njih se može primijeniti Hessov zakon koji je izvorno definiran za entalpiju. Hessov zakon glasi: „Sveukupna entalpijska promjena prilikom neke reakcije jednaka je

zbrotu entalpijskih promjena pojedinih koraka reakcije mjerenih pri jednakoj temperaturi.“² Zakon je vrlo koristan kada je mjerenje određene entalpijske promjene komplicirano ili neisplativo.

2.3. Energija otapanja soli ($\Delta_{\text{sol}}G^\circ$)

Proces otapanja soli možemo podijeliti u dva koraka (slika 4). Prvi korak je narušavanje kristalne strukture, a drugi korak je solvatacija nastalih iona otapalom. Ako je otapalo voda, proces solvatacije naziva se hidratacija.



Slika 4. Termodinamički ciklus otapanja soli općenite formule MX u vodi.

Prema Hessovom zakonu, energiju otapanja soli ($\Delta_{\text{sol}}G^\circ$) možemo izračunati kao zbroj energija ta dva procesa.

$$\Delta_{\text{sol}}G^\circ = \Delta_{\text{hyd}}G^\circ + \Delta_{\text{lattice}}G^\circ \quad (6)$$

$\Delta_{\text{lattice}}G^\circ$ je promjena standardne Gibbsove energije prilikom narušavanja kristalne rešetke pri čemu nastaju ioni u plinovitom stanju. $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ je standardna Gibbsova energija hidratacije plinovitih iona. Određivanjem $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ dolazi se do konstante ravnoteže otapanja soli prema jednadžbi:

$$\Delta_{\text{sol}}G^\circ = -RT \ln K_s^\circ \quad (7)$$

Ovakav način određivanja $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ rijetko se koristi jer je $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ vrlo mala veličina u usporedbi s $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ i $\Delta_{\text{lattice}}G^\circ$, a i energija hidratacije se ne može precizno izmjeriti.

Bolja metoda određivanja $\Delta_{\text{sol}}G^\circ$ je preko Gibbsovih energija stvaranja vrsta u otopini prema jednadžbi:

$$\Delta_{\text{sol}}G^{\circ} = \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{M}^{+}, \text{aq}) + \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{X}^{-}, \text{aq}) - \Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{MX}, \text{s}) \quad (8)$$

Vrijednosti $\Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{M}^{+}, \text{aq})$ i $\Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{X}^{-}, \text{aq})$ mogu se odrediti iz standardnih redukcijskih potencijala prema jednadžbi:

$$\Delta_{\text{f}}G^{\circ} = -zFE^{\circ} \quad (9)$$

gdje je F Faradayeva konstanta koja iznosi $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$.

Termokemijskim eksperimentima može se odrediti vrijednost entalpije $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$. Poznavajući vrijednosti $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$ i $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$, može se izračunati i entropija $\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$ prema jednadžbi:

$$\Delta_{\text{sol}}G^{\circ} = \Delta_{\text{sol}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{sol}}S^{\circ} \quad (10)$$

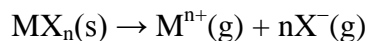
Vrijednosti ovih veličina je vrlo teško predvidjeti zbog mnoštva faktora koji utječu na vrijednosti $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ i $\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$, a time i na $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$. Tablica 2 prikazuje vrijednosti reakcijskih veličina otapanja za natrijeve i srebrove halogenide. Topljivost natrijevih halogenida povećava se u nizu od fluora do joda, čemu odgovara i sve negativnija vrijednost $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$, $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ te sve pozitivnija vrijednost $T\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$. Srebrovi halogenidi se ponašaju upravo suprotno. Njihova topljivost smanjuje se u nizu od fluora do joda iako su vrijednosti $T\Delta_{\text{sol}}S^{\circ}$ sve pozitivnije kao i kod natrijevih halogenida, ali vrijednosti $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ i $\Delta_{\text{sol}}G^{\circ}$ također postaju sve pozitivnije. Iz ovog primjera se vidi da neko općenito objašnjenje za uočene trendove topljivosti soli nije moguće.⁴

Tablica 2. Topljivost soli i vrijednosti promjene Gibbsove energije, entalpije i entropije prilikom otapanja natrijevih i srebrovih soli pri 298 K.⁴

Sol	Topljivost / g u 100 g vode	Topljivost / mol u 100 g vode	$\Delta_{\text{sol}}G^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$	$T\Delta_{\text{sol}}S^{\circ} / \text{kJ mol}^{-1}$
NaF	4,2	0,10	7,9	0,9	-7,0
NaCl	36	0,62	-8,6	3,9	12,5
NaBr	91	0,88	-17,7	-0,6	17,1
NaI	184	1,23	-31,1	-7,6	23,5
AgF	182	1,43	-14,4	-20,3	-5,9
AgCl	$8,9 \times 10^{-5}$	$6,2 \times 10^{-7}$	55,6	65,4	9,8
AgBr	$8,4 \times 10^{-6}$	$4,5 \times 10^{-8}$	70,2	84,4	14,2
AgI	$2,8 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-9}$	91,7	112,3	20,6

2.3.1. Energija kristalne rešetke ($\Delta_{\text{lattice}}G^\circ$)

Energija kristalne rešetke je razlika u energiji iona u kristalnoj rešetki i iona koji su u plinovitoj fazi i uvijek je pozitivna. Visoka je za ione čije su međusobne interakcije vrlo jake i čine čvrsto vezanu krutinu. Entalpija kristalne rešetke je promjena standardne molarne entalpije koja prati proces



i ekvivalentne procese različitih naboja i stehiometrije. Entalpija kristalne rešetke ekvivalentna je energiji kristalne rešetke pri $T = 0$ K. Na normalnim temperaturama razlikuju se za relativno mali iznos pa se ta razlika zanemaruje.

Svaki ion u krutini osjeća elektrostatska privlačenja od svih drugih iona suprotnoga naboja i elektrostatska odbijanja od svih iona istoga naboja. Ukupna Coulumbova potencijalna energija je suma svih elektrostatskih doprinosa. Svaki je kation okružen anionima te postoji veliki negativni doprinos zbog privlačenja suprotno nabijenih iona. Iza tih najbližih iona nalaze se kationi koji pozitivno doprinose ukupnoj potencijalnoj energiji centralnog kationa. Postoji i negativni doprinos aniona iza tih kationa, pozitivni doprinos kationa iza tih aniona i tako sve do površine krutine. Odbijanja i privlačenja iona su sve slabija što je veća udaljenost od centralnog iona. Svi ti doprinosi dovode do smanjenja ukupne potencijalne energije. Potencijalna energija centralnog iona može se izračunati prema jednadžbi:⁸

$$E_p = -A \times \frac{|z_1 z_2| N_A e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \quad (11)$$

gdje su z_1 i z_2 nabojni brojevi iona u kristalnoj rešetki, N_A je Avogadrova konstanta, e je naboj elektrona, d je udaljenost iona ($d = r_{\text{anion}} + r_{\text{kation}}$), ϵ_0 je permitivnost vakuuma, a A je pozitivna Madelungova konstanta čija vrijednost ovisi o tome kako su ioni raspoređeni jedan oko drugoga. U tablici 3 navedene su Madelungove konstante nekih tipičnih kristalnih rešetki. Ako se uzmu u obzir odbijanja zbog preklapanja atomskih orbitala iona i Paulijev princip, dobije se izraz za potencijalnu energiju nazvan Born-Mayerova jednadžba:⁸

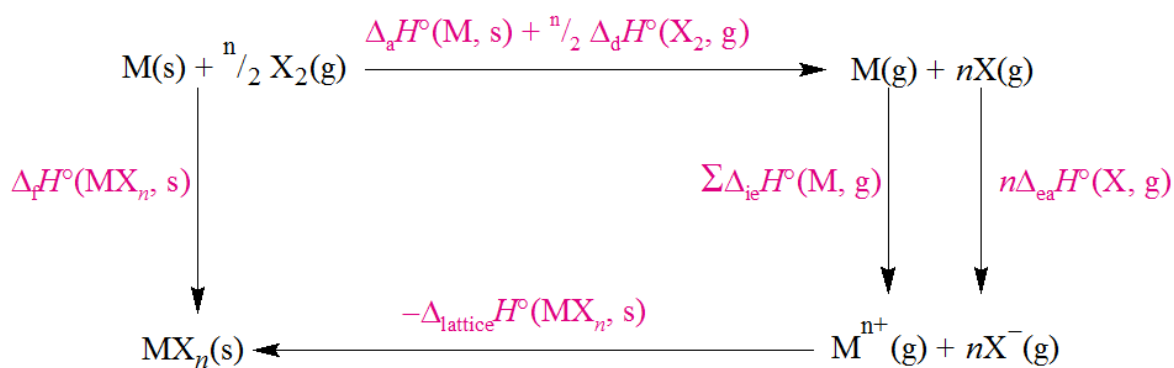
$$E_p = -\frac{|z_1 z_2| N_A e^2}{4\pi \epsilon_0 d} \left(1 - \frac{d^*}{d}\right) A \quad (12)$$

gdje je d^* konstanta za koju se obično uzima da je jednaka 34,5 pm. Iz jednadžbi je vidljivo da se visoka energija kristalne rešetke može očekivati za ione velikih naboja i malih radijusa.⁸

Tablica 3. Madelungove konstante za određene tipove struktura.⁸

Tip strukture	A
Natrijev klorid	1,7448
Cezijev klorid	1,763
Fluorit	2,519
Halit	1,748
Rutil	2,408
Sfalerit	1,638
Vurcit	1,641

Energiju kristalne rešetke gotovo je nemoguće odrediti direktno pa se za njeno određivanje koristi termokemijski ciklus nazvan Born-Haberoov ciklus.⁴ Born-Haberoov ciklus je zapravo Hessov zakon koji se temelji na činjenici da je entalpija funkcija stanja. Slika 5 prikazuje termokemijski ciklus koji opisuje stvaranje soli MX_n iz odgovarajućih elemenata u standardnom stanju.

Slika 5. Born-Haberoov ciklus stvaranja soli MX_n .

Primjenom Hessovog zakona, $\Delta_{\text{lattice}}H^\circ$ može se izračunati iz jednadžbe:

$$\Delta_f H^\circ(MX_n, s) = \Delta_a H^\circ(M, s) + \frac{n}{2} \Delta_d H^\circ(X_2, g) + \Sigma \Delta_{ie} H^\circ(M, g) + n \Delta_{ea} H^\circ(X, g) - \Delta_{\text{lattice}} H^\circ(MX_n, s) \quad (13)$$

Uvođenjem aproksimacije $\Delta U(0K) \approx \Delta_{\text{lattice}} H(298K)$, dobivamo jednadžbu:

$$\Delta U(0K) \approx -\Delta_f H^\circ(MX_n, s) + \Delta_a H^\circ(M, s) + \frac{n}{2} \Delta_d H^\circ(X_2, g) + \Sigma \Delta_{ie} H^\circ(M, g) + n \Delta_{ea} H^\circ(X, g) \quad (14)$$

gdje su:

$\Delta_a H^\circ(M, s)$ – entalpija atomizacije metala M

$\Delta_d H^\circ(X_2, g)$ – entalpija disocijacije

$\Sigma \Delta_{ie} H^\circ(M, g)$ – suma entalpija stvaranja kationa za proces $M(g) \rightarrow M^+(g) \rightarrow M^{2+}(g) \dots \rightarrow M^{n+}(g)$

$\Delta_{ea} H^\circ(X, g)$ – entalpija stvaranja aniona

$\Delta_f H^\circ(MX_n, s)$ – standardna entalpija stvaranja

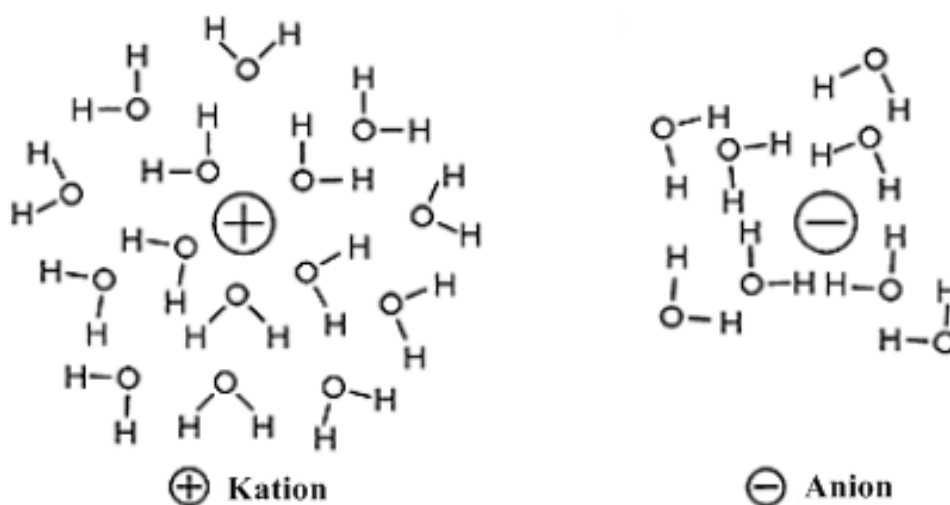
$\Delta_{lattice} H^\circ(MX_n, s)$ – entalpije kristalne rešetke

2.3.2. Energija hidratacije ($\Delta_{hyd} G^\circ$)

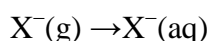
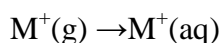
Otapanjem soli u vodi nastaju anionske i kationske vrste. Naboj kationa proizvodi pozitivno električno polje koje usmjerava molekule vode u svojoj blizini tako da se kisikovi atomi koji nose parcijalno negativan naboj orijentiraju prema kationu. Anioni proizvode negativno električno polje pa se prema njima orijentiraju vodikovi atomi (slika 6). Ove interakcije su energetski povoljne i stabiliziraju otopinu. Polje se smanjuje udaljavanjem od iona, ali je dovoljno jako da veže molekule vode oko iona dok se ion kreće. Ovaj proces se naziva hidratacija, a ako otapalo nije voda, koristi se općeniti naziv solvatacija. Nastaje hidratacijska, odnosno solvatacijska sfera koja povećava efektivnu veličinu iona. Molekule vode najbliže ionu su najjače vezane za njega, a udaljavanjem od iona, jakost ion-dipol interakcija se smanjuje i one postaju usporedive sa silama molekula vode koje se slobodno kreću u otopini te se molekule vode iz hidratacijske sfere stalno zamjenjuju slobodnim molekulama vode iz otopine. Veličina hidratacijske sfere ovisi o jakosti električnog polja (E) na površini iona:²

$$E \sim q/r^2 \quad (15)$$

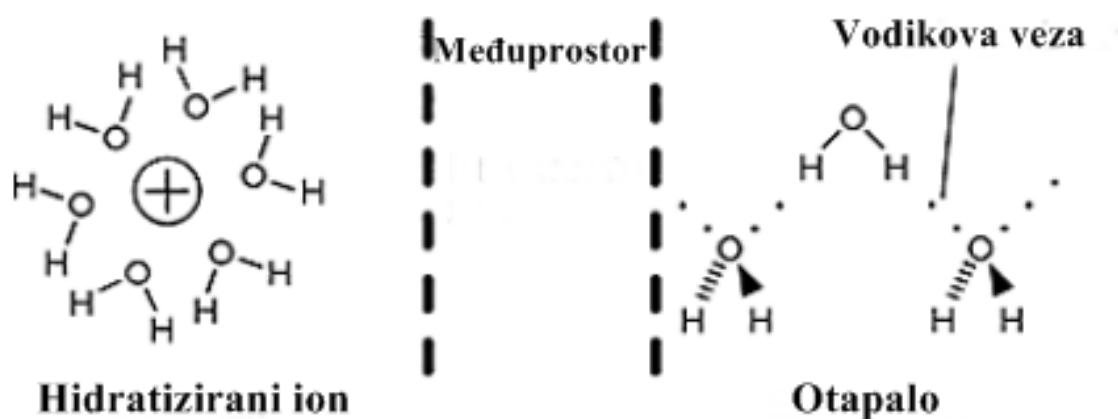
gdje je q naboj iona, a r radijus iona prije solvatacije. Manji i jače nabijeni ioni imaju veću hidratacijsku sferu. Ukupni radijus hidratiziranog iona jednak je zbroju ionskog radijusa i debljine hidratacijske sfere.

Slika 6. Interakcije molekula vode s kationom i anionom.²

Jednadžbe hidratacijskog procesa za ione $M^+(g)$ i $X^-(g)$ su:



Reakcijske veličine koje opisuju ovaj proces ($\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$, $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$ i $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$) ne mogu se lako odrediti. Najveći problem u njihovom određivanju je taj što ione ne možemo proučavati izolirane. Eksperimentalna mjerenja su ograničena na parove iona između kojih nema interakcija. Solvatacija iona je termodinamički povoljan proces jer povećava stabilnost iona u otopini. Hidratacijom iona, molekule vode se raspoređuju oko svakog iona s centrom simetrije i time snižavaju entropiju. U ostatku otapala, molekule vode su povezane vodikovim vezama u relativno slobodnom tetraedarskom rasporedu. Zbog razlike u simetriji ova dva dijela, među njima se stvara međuprostor u kojemu je narušena struktura vode što dovodi do povećanja entropije (slika 7). Male, visoko nabijene molekule imaju veliku hidratacijsku sferu u usporedbi s ovim međuprostorom pa se hidratacijom tih iona ukupna entropija smanjuje. Nasuprot njima, veliki i slabo nabijeni ioni imaju manju hidratacijsku sferu pa je jače izražen efekt međuprostora na ukupnu entropiju koja se povećava.²



Slika 7. Razlika u simetriji između hidratacijske sfere i ostatka otapala.²

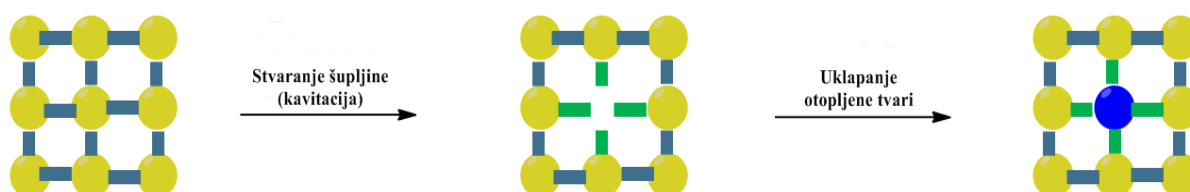
Krećući od procijene da je $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+, \text{g}) = -1091 \text{ kJ mol}^{-1}$, sastavljena je tablica apsolutnih vrijednosti $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ za više iona (tablica 4). Vrijednosti hidratacijske entropije $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$ mogu se izvesti dodjeljivanjem vrijednosti 0 za apsolutnu entropiju (S°) plinovitog H^+ , a odgovarajuća $\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ dobije se iz određenih $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ i $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$. Iz dobivenih rezultata mogu se izvući neki opći zaključci:⁴

- Visoko nabijeni ioni imaju negativnije vrijednosti $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ i $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$ od onih manje nabijenih. Negativnija entalpija objašnjava se jačim elektrostatskim privlačenjem, a negativnija entropija time što jače nabijeni ioni uvode više reda među molekulama H_2O u svojoj okolini.
- $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ i $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$ iona jednakog naboja pokazuju ovisnost o veličini iona (r_{ion}). Manji ioni imaju negativnije vrijednosti $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ i $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$.
- Varijacija u vrijednostima $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ je jače izražena od varijacije u vrijednostima $T\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$. Iz tog razloga, najnegativnije vrijednosti $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$ pripadaju malim (uspoređujući ione jednakog naboja) i visoko nabijenim ionima (uspoređujući ione slične veličine).
- Kod monoatomnih iona slične veličine (na primjer, K^+ i F^-), anioni su jače hidratizirani od kationa.

Tablica 4. Vrijednosti $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$, $\Delta_{\text{hyd}}S^\circ$ i $^\circ\Delta_{\text{hyd}}G^\circ$ pri 298 K i ionski radijusi (r_{ion}) za određene ione.⁴

Ion	$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}}S^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{hyd}}G^\circ/\text{kJ mol}^{-1}$	r_{ion}/pm
H ⁺	−1091	−130	−1052	—
Li ⁺	−519	−140	−477	76
Na ⁺	−404	−110	−371	102
K ⁺	−321	−70	−300	138
Rb ⁺	−296	−70	−275	149
Cs ⁺	−271	−60	−253	170
Mg ²⁺	−1931	−320	−1836	72
Ca ²⁺	−1586	−230	−1517	100
Sr ²⁺	−1456	−220	−1390	126
Ba ²⁺	−1316	−200	−1256	142
Al ³⁺	−4691	−530	−4533	54
La ³⁺	−3291	−430	−3163	105
F [−]	−504	−150	−459	133
Cl [−]	−361	−90	−334	181
Br [−]	−330	−70	−309	196
I [−]	−285	−50	−270	220

Jedan od modela za izračunavanje hidratacijske energije naziva se modelom kontinuuma. Solvatacija se dijeli u više koraka. Prvi korak je kavitacija ili stvaranje šupljine u koju se može smjestiti otopljena tvar. Stvaranje šupljine je i entalpijski i entropijski nepovoljan proces s obzirom da se smanjuju interakcije među molekulama otapala, a povećava se uređenost. Drugi korak je uklapanje iona u nastalu šupljinu. Ovaj korak je entalpijski povoljan zbog interakcija između otapala i iona, a također je i entropijski povoljan jer se otopljena tvar miješa s otapalom (slika 8).⁹



Slika 8. Proces hidratacije: stvaranje šupljine (kavitacija) i uklapanje iona u šupljinu.¹⁰

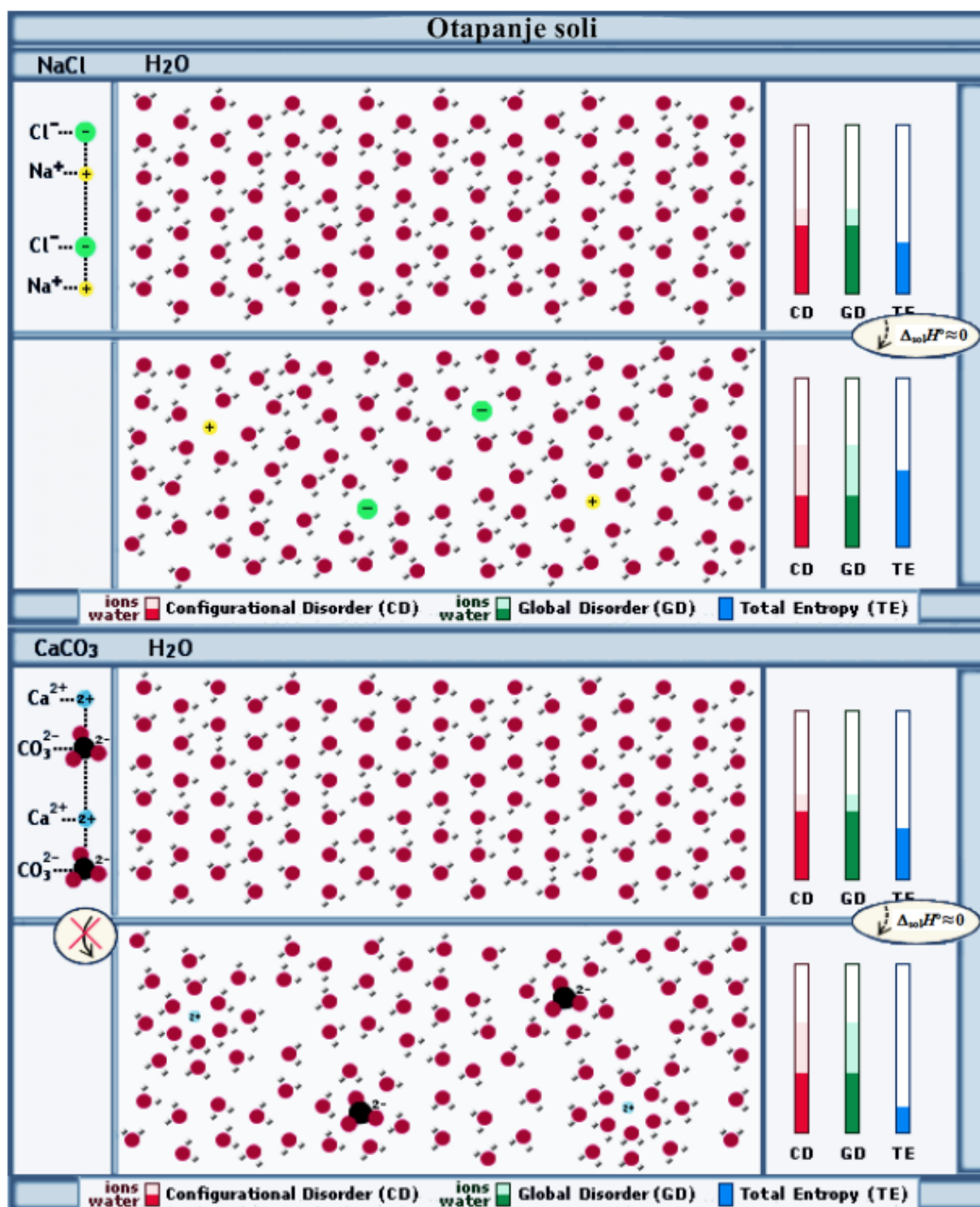
2.4. Usporedba topljivosti soli – utjecaj entalpije i entropije na topljivost

Da bismo bolje razjasnili utjecaj entalpije i entropije na topljivost soli, usporedit ćemo topljivost dva para soli NaCl i CaCO₃ te MgCO₃ i MgSO₄. Parovi su odabrani tako da su soli slične strukture, ali vrlo različite topljivosti. Topljivosti soli u paru se razlikuju samo zbog velike razlike u promjeni entalpije ili samo zbog velike razlike u promjeni entropije prilikom otapanja. Slika 9 i slika 10 su slike zaslona računalnog programa koji kvalitativno simulira stanje sustava prije i poslije otapanja jednake količine soli u jednakoj količini vode.¹¹

2.4.1. Usporedba topljivosti soli NaCl i CaCO₃ – utjecaj entropije

Otapanje kalcijevog karbonata je egzoterman proces ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ \approx -12,3 \text{ kJ mol}^{-1}$) prilikom kojeg nastaju CO₃²⁻ ioni koji su podložni hidrolizi u vodi, što pozitivno utječe na topljivost soli. Otapanje natrijevog klorida je endoterman proces ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ \approx 3,9 \text{ kJ mol}^{-1}$), što negativno utječe na topljivost NaCl.¹¹ Unatoč tome, CaCO₃ se vrlo slabo otapa u vodi za razliku od NaCl. Entalpije otapanja obiju soli su relativno niske pa je glavni uzrok razlike u njihovoj topljivosti, entropija otapanja soli (slika 9).

Oslobađanjem iona iz kristalne rešetke, entropija sustava raste, ali hidratacijom nastalih iona, uređuje se struktura molekula vode u hidratacijskoj sferi pa entropija sustava opada. Efekt hidratacijske sfere nije toliko značajan za jednostruko nabijene ione poput Na⁺ i Cl⁻ pa prilikom otapanja te soli prevladava entropija narušavanja kristalne rešetke te je ukupna promjena entropije sustava pozitivna i sol se spontano otapa u vodi. Efekt hidratacijske sfere nije toliko značajan ni za velike ione poput CO₃²⁻, ali je vrlo značajan za male i višestruko nabijene ione poput Ca²⁺. Hidratacijom iona Ca²⁺, entropija sustava se toliko smanji da nadvlada efekt povećanja entropije narušavanjem kristalne strukture te je ukupna promjena entropije sustava negativna pa je ova sol netopljiva u vodi.

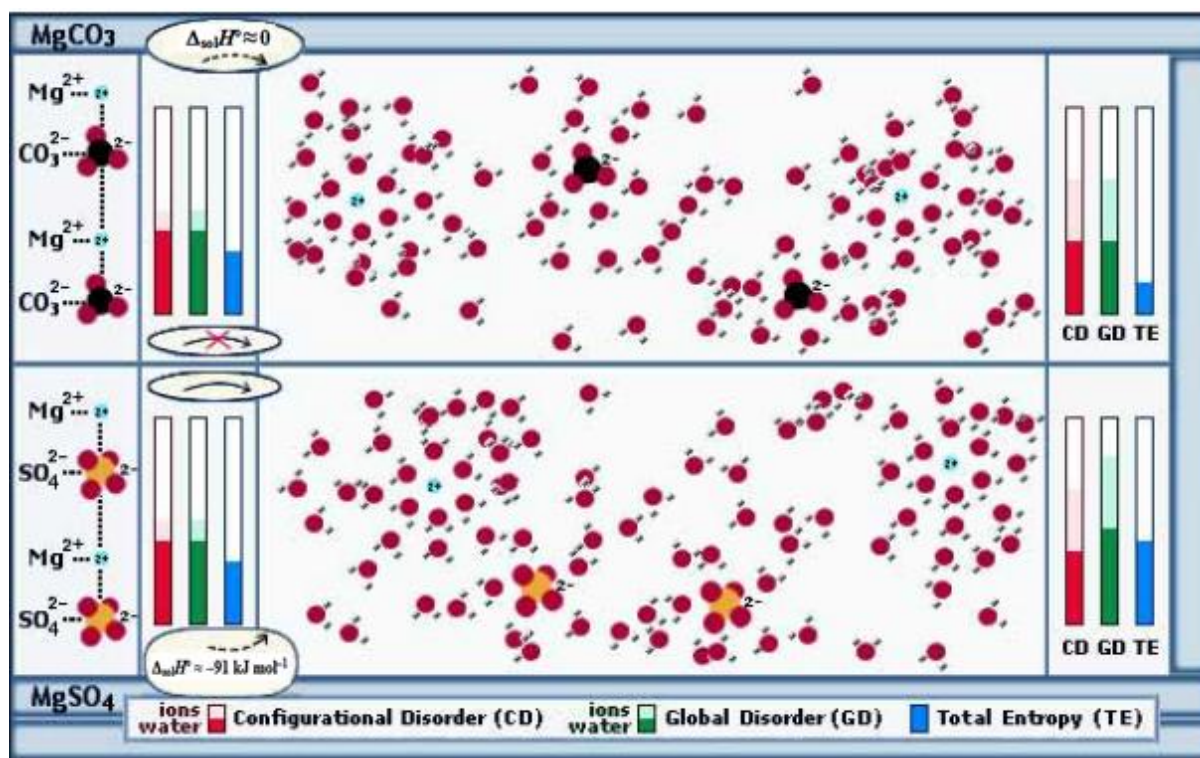


Slika 9. Solvatacija iona soli NaCl i CaCO₃. Razlika u ukupnoj entropiji otapanja soli kao posljedica jake hidratacije Ca²⁺ iona.¹¹

2.4.2. Usporedba topljivosti soli MgCO₃ i MgSO₄ – utjecaj entalpije

Topljivost MgCO₃ je manja od topljivosti CaCO₃ u vodi, a slična sol MgSO₄ je vrlo dobro topljiva u vodi.¹¹ Promjena entropije prilikom otapanja tih dviju soli je vrlo slična pošto su im

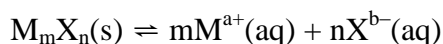
anioni slične veličine i jednakog naboja. Glavni razlog ovako velike razlike u topljivosti ovih dviju soli je razlika u promjeni entalpije prilikom otapanja. Otapanje magnezijevog sulfata je izrazito egzotermna reakcija ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ \approx -91 \text{ kJ mol}^{-1}$) dok je promjena entalpije prilikom otapanja magnezijevog karbonata relativno mala (slika 10).¹¹



Slika 10. Solvatacija iona soli MgSO_4 i MgCO_3 . Razlika u topljivosti soli kao posljedica razlike u promjeni entalpije prilikom otapanja.¹¹

§ 3. UTJECAJI NA TOPLJIVOST SOLI

Topljivost soli odnosi se na maksimalnu količinu soli koja će se pri nekoj temperaturi otopiti u određenoj masi vode da se dobije zasićena otopina u kojoj je postignuta ravnoteža.



Izraz za konstantu ravnoteže otapanja soli glasi:

$$K = \frac{a(M^{a+})^m a(X^{b-})^n}{a(M_mX_n)} \quad (16)$$

Otopine slabo topljivih soli su jako razrijeđene pa aktivitet u izrazu za konstantu ravnoteže možemo zamijeniti koncentracijama određene vrste u otopini. Aktivitet čiste čvrste tvari jednak je 1. Prema tome, dobivamo izraz za koncentracijsku ravnotežu otapanja slabo topljivih soli u vodi:

$$K_{sp} = [M^{a+}]^m [X^{b-}]^n \quad (17)$$

Konstanta K_{sp} naziva se produkt topljivosti ili ravnotežna konstanta otapanja soli.^{2, 3}

Utjecaji na konstantu ravnoteže mogu se predvidjeti iz Le Chatelierovog načela koji glasi: „Kada je sustav u ravnoteži podvrgnut nekoj promijeni, sustav će nastojati tu promjenu umanjiti.“² Le Chatelierovo načelo može se primijeniti na utjecaj dodatka nekog od sudionika reakcije te na utjecaj promjene tlaka ili temperature na kemijsku ravnotežu.

3.1. Utjecaj temperature na topljivost soli

Promjena standardne Gibbsove energije sustava povezana je sa standardnom konstantom ravnoteže reakcije jednačbom:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = - RT \ln K^\circ \quad (18)$$

iz koje se izvodi izraz koji pokazuje ovisnost konstante ravnoteže o temperaturi:

$$d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \frac{dT}{T^2} \quad (19)$$

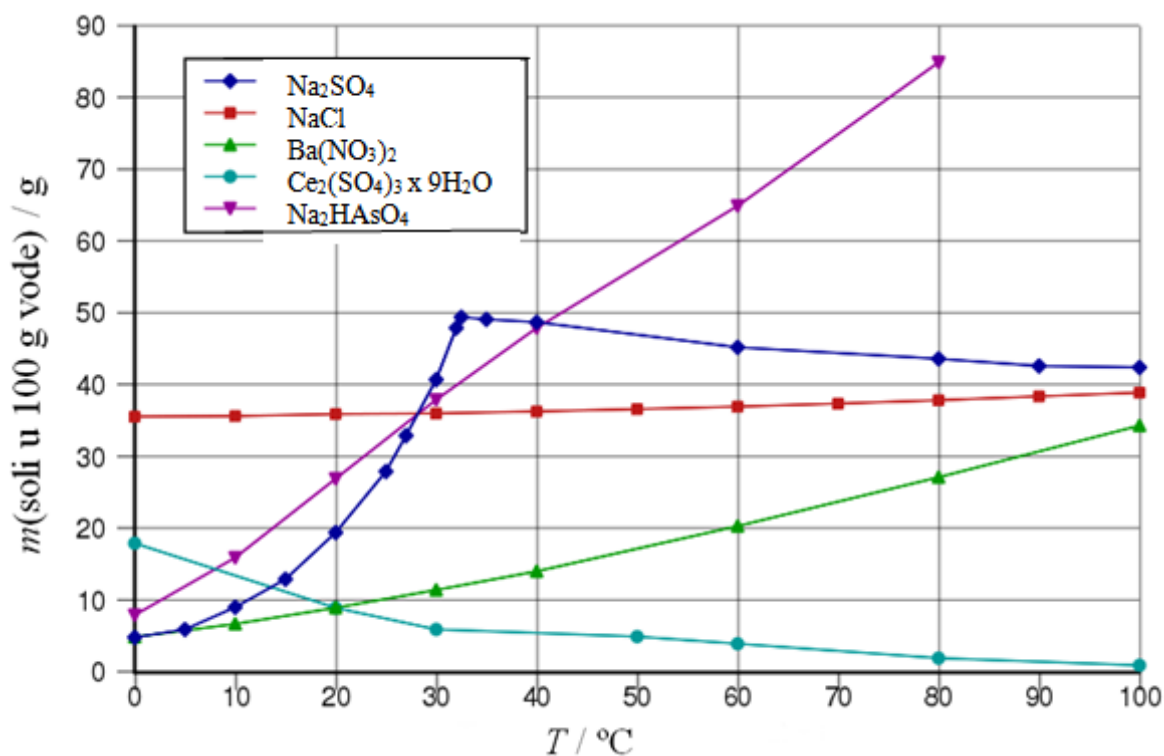
Što je $\Delta_r H^\circ$ veća po iznosu, to K° više ovisi o temperaturi.

U većini slučajeva otapanje soli u vodi je endoterman proces što znači da troši energiju iz okoline pa se topljivost povećava povišenjem temperature. No, to nije pravilo jer

postoje i primjeri soli čije je otapanje egzoterman proces. Slika 11 prikazuje krivulje topljivosti nekih soli u vodi. Otapanje NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i Na_2HAsO_4 su endotermni procesi koji troše energiju iz okoline pa im topljivost raste povećanjem temperature. Topljevost NaCl vrlo malo ovisi o temperaturi jer je entalpija otapanja relativno niska ($\Delta_{\text{sol}}H^\circ \approx 3,9 \text{ kJ mol}^{-1}$). Otapanje $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ je egzoterman proces kojemu ne pogoduje povišenje temperature te je topljivost niža pri višim temperaturama.

Nisu sve krivulje topljivosti glatke krivulje. Sol Na_2SO_4 će biti dekahidrat pri temperaturama ispod $32,4^\circ\text{C}$, a pri višim temperaturama će biti bezvodna sol. Topljevost bezvodnog Na_2SO_4 smanjuje se povišenjem temperature, a topljevost dekahidrata se povećava. Krivulje topljivosti dviju različitih faza soli sijeku se u točki koja se naziva prijelazna točka i sustav može imati više ovakvih točaka. Na primjer, ovisno o temperaturi, u otopini mogu postojati tri forme željezovog sulfata ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ do 56°C , $\text{FeSO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ od 56°C do 64°C i $\text{FeSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ iznad 64°C).¹²

Općeniti trend krivulja topljivosti može se predvidjeti iz Le Chatelierovog principa. Promijenimo li temperaturu sustava, mijenja se $\Delta_r G^\circ$, a time i vrijednost standardne konstante ravnoteže te i sastav ravnotežne smjese.

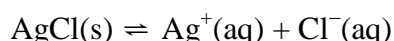


Slika 11. Krivulje topljivosti određenih soli u 100 g vode.¹³

3.2. Efekt zajedničkog iona

Efekt zajedničkog iona se javlja kada se u otopinu doda tvar koja ima isti ion kao i već otopljena tvar. Dodani ion sudjeluje u izrazu za konstantu ravnoteže i smanjuje topljivost soli. Ovo se slaže s Le Chatelierovim načelom jer sustav nastoji umanjiti promjenu tako da smanji koncentraciju iona u otopini.

Uzmimo za primjer dodatak NaCl zasićenoj otopini slabo topljive soli AgCl koja je u ravnoteži s čvrstim AgCl:



Konstantu ravnoteže možemo zapisati kao:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Koncentracija otopljenog srebrovog klorida bit će jednaka koncentraciji otopljenog srebra:

$$s \approx [\text{Ag}^+]$$

koncentracija klorovih iona u otopini bit će jednaka zbroju koncentracija iona koji su nastali otapanjem AgCl i NaCl:

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{Cl}^-, \text{NaCl}} + c_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}}$$

Ako je dodana dovoljna koncentracija NaCl u otopinu, prethodni izraz možemo aproksimirati:

$$[\text{Cl}^-] = c_{\text{Cl}^-, \text{NaCl}}$$

Uvrstimo li ovaj izraz u izraz za konstantu ravnoteže, dobijemo jednadžbu:

$$s = \frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{Cl}^-, \text{NaCl}}} \quad (20)$$

iz koje je vidljivo da se topljivost soli AgCl smanjila.

Prethodna jednadžba je primjenjiva samo za slabo topljive soli i pri dovoljno niskim koncentracijama (reda veličine $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ i niže) kako bi se osiguralo da nema interakcija među ionima u otopini. Ako je koncentracija iona u otopini veća, njihove interakcije se ne mogu zanemariti te se u izrazu za ravnotežu ne mogu koristiti koncentracije, već aktiviteti iona.

$$s = \frac{K_{\text{sp}}}{c_{\text{Cl}^-, \text{NaCl}}} \times \frac{1}{\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}} \quad (21)$$

Koeficijent aktiviteta manji je od 1 ($\gamma < 1$) što dovodi do povećanja topljivosti zbog elektrostatičke stabilizacije iona u otopini. No, ovaj efekt je relativno mali, tako da efekt

zajedničkog iona dominira i pri većim koncentracija te se ukupna topljivost soli ipak smanjuje.^{2, 4}

3.3. Efekt stranoga iona

Efekt stranoga iona je povećanje topljivosti soli kao posljedica dodavanja iona u otopinu koji ne sudjeluje u ravnoteži otapanja određene soli.

Uzmimo za primjer dodavanje soli NaNO_3 u otopinu AgCl .

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$$

$$s = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{\gamma_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Cl}^-}}} \quad (22)$$

Elektrostatske interakcije iona stabiliziraju ione u otopini, što dovodi do povećanja disocijacije iona. Koeficijenti aktiviteta postaju manji od 1 te se topljivost soli povećava.²

3.4. Topljivost soli u organskim otapalima

Energija prijenosa iona iz vodenog medija u neku organsku tekućinu ($\Delta_{\text{transfer}}G^\circ$) daje nam uvid u sposobnost vode i organskih tekućina da djeluju kao otapalo za soli. Većina organskih tekućina se djelomično ili potpuno miješaju s vodom pa se termodinamičke vrijednosti za otapanje soli obično dobivaju razmatrajući ta dva otapala odvojeno, a $\Delta_{\text{transfer}}G^\circ$ i $\Delta_{\text{transfer}}H^\circ$ se tada dobivaju iz razlika vrijednosti za proces otapanja soli u ta dva otapala.

Uvođenjem pretpostavke da su vrijednosti $\Delta_{\text{transfer}}G^\circ$ i $\Delta_{\text{transfer}}H^\circ$ za prijenos iona $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ i $[\text{BPh}_4]^-$ jednake i razmatranjem niza soli općih formula $[\text{Ph}_4\text{As}]\text{X}$ i $\text{M}[\text{BPh}_4]$, dobiveni su termodinamički podatci iz tablice 5 koji se odnose na prijenos specifičnog iona iz vodenog medija u organsko otapalo.⁴ Pozitivna vrijednost $\Delta_{\text{transfer}}G^\circ$ upućuje na nepovoljni prijenos, dok negativna vrijednost upućuje na spontan proces.

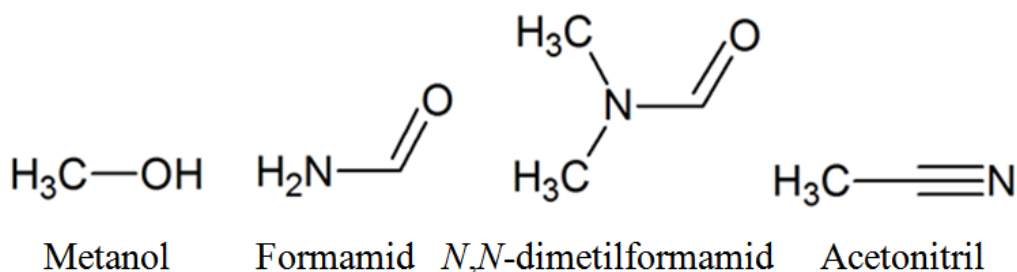
Podatci iz tablice 5 pokazuju da se veći, slabije polarni ioni kao što su $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ i $[\text{BPh}_4]^-$ bolje otapaju u organskim otapalima, nego u vodi. Alkalijski metalni ioni ne pokazuju

jednostavni obrazac ponašanja, iako su im vrijednosti $\Delta_{\text{transfer}}G^\circ$ i $\Delta_{\text{transfer}}H^\circ$ za svako otapalo manje pozitivne od vrijednosti halogenidnih iona.

Tablica 5. Vrijednosti $\Delta_{\text{transfer}}G^\circ$ i $\Delta_{\text{transfer}}H^\circ$ za prijenos određenih iona iz vode u organsko otapalo.⁴

Ion	Metanol		Formamid		<i>N,N</i> -dimetilformamid		Acetonitril	
	$\Delta_{\text{transfer}}H^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{transfer}}G^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{transfer}}H^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{transfer}}G^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{transfer}}H^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{transfer}}G^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{transfer}}H^\circ /$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_{\text{transfer}}G^\circ /$ kJ mol ⁻¹
F ⁻	12	20	20	25	–	60	–	71
Cl ⁻	8	13	4	14	18	48	19	42
Br ⁻	4	11	–1	11	–	36	8	31
I ⁻	–2	7	–7	7	–15	20	–8	17
Li ⁺	–22	4	–6	–10	–25	–10	–	25
Na ⁺	–20	8	–16	–8	–32	–10	–13	15
K ⁺	–19	10	–18	–4	–36	–10	–23	8
[Ph ₄ As] ⁺	–2	–23	–1	–24	–17	–38	–10	–33
[BPh ₄] ⁻								

Na slici 12 prikazane su strukture četiri organska otapala. Metanol i formamid mogu tvoriti vodikovu vezu između vodikovog atoma iz –OH ili –NH₂ skupine i halogenidnog iona u otopini. Acetonitril (CH₃CN) i *N,N*-dimetilformamid (DMF) ne posjeduju tu sposobnost. Vrijednosti $\Delta_{\text{transfer}}G^\circ$ halogenidnih iona su pozitivnije za otapala DMF i CH₃CN, nego za metanol i formamid iz čega se zaključuje da su halogenidni ioni slabije solvatirani u otapalima s kojima ne ostvaruju vodikove veze od onih s kojima stvaraju.⁴



Slika 12. Strukturne formule organskih otapala: metanola, formamida, *N,N*-dimetilformamida i acetonitrila.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. R. J. Silbey, R. A. Alberty, M. G. Bawendy, *Physical Chemistry*, 4th Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
2. A. G. Whittaker, A. R. Mount, M. R. Heal, *Instant notes: Physical Chemistry*, BIOS Scientific Publishers, Oxford, 2005.
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Protic_solvent (datum pristupa 10. srpnja 2017.)
4. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 2nd Edition, Pearson, Harlow, 2005.
5. https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_polarity (datum pristupa 07. kolovoza 2017.)
6. M. Silberberg, *Chemistry: The Molecular Nature of Matter and Change*, 5th Edition, McGraw-Hill, New York, 2009.
7. I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 6th Edition, McGraw-Hill, New York, 2009.
8. P. Atkins, *Physical Chemistry*, 8th Edition, W. H. Freeman and Company, New York, 2006.
9. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, 2006.
10. <https://en.wikipedia.org/wiki/Solvation> (datum pristupa 07. kolovoza 2017.)
11. V. M. S. Gil, J. C. M. Paiva, *J. Chem. Educ.* **83** (2006) 170–172
12. J. W. Mullin, *Crystallization*, 4th Edition, Butterworth–Heinemann, Oxford, 2001.
13. <https://en.wikipedia.org/wiki/Solubility> (datum pristupa 07. kolovoza 2017.)